



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

TRABAJO FIN DE ESTUDIOS

Título

Presencia de Plaguicidas y Productos de degradación en
Aguas Naturales en la D.O. Jumilla

Autor/es

ANA BELÉN SIMÓN EGEA

Director/es

MARÍA SOLEDAD ANDRADES RODRÍGUEZ y ELISEO HERRERO ,

Facultad

Facultad de Ciencia y Tecnología

Titulación

Grado en Enología

Departamento

AGRICULTURA Y ALIMENTACIÓN

Curso académico

2016-17



Presencia de Plaguicidas y Productos de degradación en Aguas Naturales en la D.O. Jumilla, de ANA BELÉN SIMÓN EGEA

(publicada por la Universidad de La Rioja) se difunde bajo una Licencia Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 3.0 Unported.

Permisos que vayan más allá de lo cubierto por esta licencia pueden solicitarse a los titulares del copyright.

© El autor, 2017

© Universidad de La Rioja, 2017

publicaciones.unirioja.es

E-mail: publicaciones@unirioja.es



**UNIVERSIDAD
DE LA RIOJA**

Facultad de Ciencia y
Tecnología

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Enología

*Presencia de Plaguicidas y Productos de
degradación en Aguas Naturales en la D.O.
Jumilla*

Alumno:

Ana Belén Simón Egea

Tutores:

María Soledad Andrades Rodríguez

Eliseo Herrero Hernández

Logroño, a 21 de Junio de 2017

RESUMEN

Para el presente trabajo fin de grado se ha llevado a cabo un estudio sobre los niveles de residuos de plaguicidas y algunos productos de degradación en aguas superficiales y subterráneas de la D.O. Jumilla con el objeto de evaluar la calidad de estas aguas naturales. Se determinaron sesenta y nueve plaguicidas en veintiún puntos de muestreo utilizando un método analítico multiresiduo, basado en la extracción de fase sólida (SPE) y el análisis por cromatografía líquida y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (LC-MS, GC-MS) de manera que se pudieran obtener resultados fiables. De los compuestos estudiados, sólo se detectaron veinte y ocho en las muestras analizadas y quince de ellos en concentraciones superiores a $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ (límite establecido por la UE para plaguicidas detectados en aguas de consumo humano). En todas las muestras investigadas se detectaron concentraciones residuales de plaguicidas y sus productos de degradación.

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the surfaces and groundwater quality of D.O. Jumilla, analysing the pesticide residues levels and some degradation products. Sixty nine pesticides was selected in twenty-one points of sampling using an analytical method multiresidue, based on the extraction of solid phase (SPE) and the analysis for liquid chromatography and gas chromatography connected to spectrometry of masses (LC-MS, GC-MS) so that trustworthy results could be obtained. Of the studied compounds, only twenty eight were detected in the analyzed samples and fifteen of them in superior concentrations to $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ (limit established by the EU for pesticides detected in waters for human consumption). In all samples investigated, there were detected concentrations of pesticides residues and his degradation products.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento a todas las personas que han hecho posible la realización de este Trabajo de Fin de Grado.

En primer lugar, a mis tutores María Soledad Andrades Rodríguez, Profesora Titular del Departamento de Agricultura y Alimentación de la Universidad de La Rioja, y a Eliseo Herrero Hernández, miembro del Departamento de Procesos de Degradación del Medio Ambiente y su Recuperación, del Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Salamanca (IRNASA-CSIC) por la dirección y ayuda en la realización del trabajo. Y al personal del Grupo de Contaminación de Suelos y Aguas por Pesticidas del Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Salamanca por su amabilidad y ayuda durante mi estancia en el Instituto para llevar a cabo la extracción y determinación analítica de los plaguicidas en las aguas. A los dos por darme la oportunidad de realizar este trabajo que es el primero que se ha llevado a cabo en la D.O. Jumilla, por todo lo aprendido y por la experiencia que me llevo.

Dar las gracias a todas las personas que me facilitaron el muestreo de las aguas en los pozos privados, por su ayuda, colaboración y paciencia, ya que, sin ellos, este trabajo no hubiera sido posible.

A Antonio Abellán, Ingeniero Agrícola de Agrícola Jumillana, S.C.L., por haberme facilitado el contacto de las principales casas comerciales para hacer el estudio de mercado de Jumilla y el posterior análisis de los datos.

A la D.O. Jumilla por la información que me ha facilitado y por su interés en este estudio.

Y finalmente y por ello, no menos importante, a mis padres, mi hermano y mi pareja por su gran ayuda e insistencia durante el muestreo y por su apoyo incondicional durante estos años.

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	5
1.1. Importancia y aplicación de los plaguicidas	5
1.2. Tipos de plaguicidas	5
1.2.1. Propiedades de los plaguicidas	7
1.3. Problemas originados por el uso de plaguicidas: contaminación de suelos y aguas	8
1.3.1. Procesos que afectan a los plaguicidas en el suelo	9
1.4. Legislación Técnico-Sanitaria	15
1.5. Antecedentes bibliográficos de la determinación de plaguicidas en aguas y suelos de España	16
2. DENOMINACIÓN DE ORIGEN JUMILLA	17
2.1. Zona de producción	17
2.2. Características generales de la D.O. Jumilla	18
2.2.1. Situación geográfica	18
2.2.2. Hidrografía	19
2.2.3. Suelos	20
2.2.4. Características climáticas	20
2.2.5. Cultivo de la vid	22
2.2.6. Variedades de uva	22
3. OBJETIVOS	23
4. MATERIAL Y MÉTODOS	24
4.1. Muestreo de agua	24
4.2. Selección de plaguicidas	28
4.3. Metodología analítica	32
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
5.1. Optimización del procedimiento SPE	37
5.2. Rendimiento y validación del método	39
5.3. Monitorización de los plaguicidas en área estudiada	43
6. CONCLUSIONES	46
7. BIBLIOGRAFÍA	47

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Importancia y aplicación de los plaguicidas

La sostenibilidad es el eje principal del modelo europeo agrario, en donde la producción agrícola es uno de los pilares fundamentales, la cual se apoya, entre otros medios de producción, en los productos fitosanitarios.

El término “plaguicida” es una palabra compuesta que comprende todos los productos utilizados para destruir las plagas o controlarlas. El uso de éstos, en agricultura, nace de la necesidad de asegurar la producción de los cultivos con suficiente cantidad y calidad para cubrir las necesidades alimenticias de la población. Actualmente, los agricultores consideran esenciales los plaguicidas para producir alimentos saludables y suficientes para todos. España es, tras Francia e Italia, el país europeo con mayor consumo de plaguicidas, lo que repercute en la salud humana y animal, en contaminación de aguas y suelos y pérdida de biodiversidad (FVS, 2014).

El uso de plaguicidas se da en la mayoría de cultivos (hortalizas, olivos, frutales, trigo, viñedos, etc.) en diferentes formas y momentos. Para el caso de la producción de uva, estudios recientes estimaron que el grupo principal aplicado corresponde a los fungicidas y bactericidas, lo que supone un 47,1% de la cantidad total utilizada (MAPAMA, 2015).

1.2. Tipos de plaguicidas

Se define plaguicida como todo aquel preparado elaborado para controlar, matar, repeler o atraer una plaga y destinado a proteger a los vegetales o a sus productos contra las plagas, enfermedades y las malas hierbas. Su origen puede ser natural o sintético y su naturaleza orgánica o inorgánica.

Se considera plaga agrícola a cualquier organismo vivo que disminuya la producción del cultivo, que reduzca el valor de la cosecha o que transmita o produzca alguna enfermedad en la misma. Las plagas pueden estar provocadas por animales, fitófagos, plantas no deseadas (malas hierbas) o microorganismos (virus de las plantas).

Los plaguicidas se pueden clasificar atendiendo a distintos criterios. Desde el punto de vista de su aplicación se clasifican en: herbicidas (aplicación contra las malas hierbas), fungicidas (aplicación contra hongos), insecticidas (aplicación contra insectos), acaricidas (aplicación contra ácaros), rodenticidas (aplicación contra ratones y roedores), nematocidas (aplicación contra nematodos), molusquicidas (aplicación contra moluscos), bactericidas (elimina bacterias), etc. Los tres primeros grupos, herbicidas, fungicidas e insecticidas, se consideran los de mayor interés por ser los más utilizados.

Debido a la gran cantidad de familias químicas implicadas, clasificamos los plaguicidas según su naturaleza química y su aplicación (Tabla 1).

Tabla 1. Clasificación de los plaguicidas en función de su naturaleza química y organismo que controlan

Insecticidas	Fungicidas	Herbicidas
		Carbamatos/Tiocarbamatos
Carbamatos	Analínopiridinas	Dinitroanilinas
Organoclorados	Azoles/Triazoles	Fenoxiácidos
Organofosforados	Benzimidazoles	Piridínicos/Bipiridínicos
Piretroides	Carboxiamidas	Organoclorados
	Fenilamidas	Triazinas
		Ureas sustituidas

La gran mayoría de los plaguicidas aplicados en la agricultura son compuestos sintéticos, salvo los utilizados en agricultura ecológica, cuyo origen debe de ser natural. Los fungicidas actúan en procesos biosintéticos, los insecticidas en los impulsos nerviosos y los herbicidas actúan sobre la fotosíntesis (Muñoz Leoz, 2012).

Los insecticidas más utilizados son los compuestos organoclorados y organofosforados, ambos neurotóxicos. También lo son, los compuestos derivados del ácido carbámico y piretrinas desarrollados para luchar contra los problemas de resistencia generados por los compuestos organoclorados y organofosforados.

Los fungicidas son sustancias químicas que se aplican para el tratamiento de las enfermedades producidas por hongos, y pueden ser de origen natural o de síntesis. Por su modo de acción se clasifican en: protectores (se aplican antes de que lleguen las esporas de los hongos) y erradicadores (se aplican cuando la planta ya está infectada).

Los herbicidas son productos químicos que controlan las malas hierbas, pero no solo actúan sobre la planta no deseada, sino que puede ocasionar problemas en la cultivada. Por ello deben ser aplicados correctamente y en los momentos adecuados, teniendo en cuenta el tipo de cultivo, su disposición y el estado del mismo. Se pueden clasificar según sus usos principales, según el momento (presembrado, preemergencia, postemergencia), según la superficie en la que se apliquen (extensivos, en bandas, dirigido) y según su destino (foliares o de aplicación al suelo).

Un plaguicida debe cumplir una serie de requisitos para un perfecto uso en la agricultura (Sanchez-Martín y Sanchez-Camazano, 1984) como:

- Efectividad.
- Selectividad: deben actuar solo sobre los organismos dañinos sin perjudicar la flora o la fauna.
- Economía: deben de ser económicamente viables y reducir las pérdidas para recuperar la inversión realizada.
- Seguridad: no debe ser tóxico para la salud del hombre ni para los animales domésticos.
- Estabilidad: debe conservar su acción durante un tiempo suficiente.

1.2.1. Propiedades de los plaguicidas

La **solubilidad** en agua de un plaguicida o cantidad máxima que puede disolverse en una cantidad determinada de agua y a una temperatura dada, determina la facilidad del mismo para lavarse de los cultivos, lixiviarse en el suelo o moverse por escorrentía superficial.

La **volatilidad** de un plaguicida está relacionada con la solubilidad en agua, ya que cuanto mayor es ésta, menor es su volatilidad, favoreciendo su permanencia en el suelo.

La **persistencia** se puede definir como el tiempo de permanencia de un plaguicida para conservar su integridad molecular y química en el suelo o lugar donde haya sido aplicado. Desde el punto de vista agronómico, es una característica deseable de los plaguicidas, mientras que es indeseable desde el punto de vista medioambiental debido a su toxicidad para los seres humanos y otros seres vivos. La persistencia de un plaguicida se expresa en unidades de tiempo y el término empleado para ello es DT_{50} .

La **adsorción de un plaguicida** por el suelo o capacidad para ser retenido por los componentes del suelo pasando desde la fase acuosa hasta la superficie del sólido o adsorbente. Se ve influenciada por el estado del compuesto (catiónico, aniónico o neutro), características del suelo (estructura, cantidad de materia orgánica, cantidad y tipo de arcillas, etc.) y factores ambientales del medio. La adsorción de plaguicidas catiónicos por el suelo se ve favorecida frente a la de los plaguicidas aniónicos como consecuencia de la repulsión que presentan estos últimos al interactuar con las cargas negativas de la materia orgánica y de la arcilla, quedando de este modo más expuestos a los fenómenos de lixiviación (Dubus y col., 2001). Del mismo modo, el pH del medio y el pK_a del plaguicida juegan un papel importante en la adsorción del compuesto.

Dentro de las características estructurales hay que destacar la reactividad de los grupos funcionales que presenta el compuesto, su tamaño molecular y la distribución de carga en la molécula.

1.3. Problemas originados por el uso de plaguicidas: contaminación de suelos y aguas

La agricultura actual está basada en dos objetivos, conseguir la máxima producción posible y conseguir el máximo beneficio económico y para alcanzarlos, la agricultura convencional cuenta con una serie de prácticas agronómicas, las cuales no han considerado las consecuencias de su uso a largo plazo.

El suelo se considera un componente esencial para el desarrollo de la vida, pero es vulnerable, además posee una difícil y larga recuperación, por lo que se considera un recurso natural no renovable (<http://www.fao.org/soils-2015>).

El agua es necesaria en la agricultura y es un factor limitante en el crecimiento vegetal. Para ella se utilizan 2/3 de toda el agua útil procedente de los ríos y del subsuelo (acuíferos). Una mala utilización de este recurso natural tiene efectos negativos. Así por ejemplo un uso poco eficiente puede ser debido a la pérdida de agua por evaporación, el drenaje o la escorrentía; por la extracción de grandes cantidades de agua de zonas naturales más o menos sensibles (acuíferos) los cuales tienen una velocidad de recarga lenta, originando una sobreexplotación; y por el lavado de fertilizantes a las aguas superficiales o la lixiviación a las aguas subterráneas produciendo su contaminación.

La contaminación de las aguas por los plaguicidas se rige por las características fisicoquímicas de los compuestos, las características del medio en el que se aplican, el proceso de disipación o degradación que experimentan y otros factores externos como la lluvia, el viento o la topografía de la zona.

Los plaguicidas modernos son más potentes y selectivos, lo que permite emplear dosis cada vez más bajas. Sin embargo, el destino medio ambiental de estos compuestos es en la actualidad una gran preocupación debido a que el uso de moléculas móviles y/o persistentes afecta a la calidad del suelo y a la calidad de las aguas superficiales y subterráneas, como se ha comentado en el párrafo anterior.

1.3.1. Procesos que afectan a los plaguicidas en el suelo

Un plaguicida, una vez incorporado al suelo, entra en un ecosistema dinámico y empieza a moverse en el mismo, a degradarse, a desplazarse del sistema inicial a otros sistemas o a mantenerse en él con su estructura original o con mayor o menor porcentaje de degradación durante un período de tiempo variable. Su desaparición del suelo transcurre en tres etapas, tal y como se observa en la Figura 1.

En estos procesos pueden diferenciarse tres fases. Una primera de **latencia**, de corta duración, en la que el plaguicida mantiene su concentración; una segunda, relativamente rápida, en lo que respecta a su desaparición del suelo, denominada de **disipación** y finalmente la tercera y más lenta, conocida como **persistencia** del plaguicida.

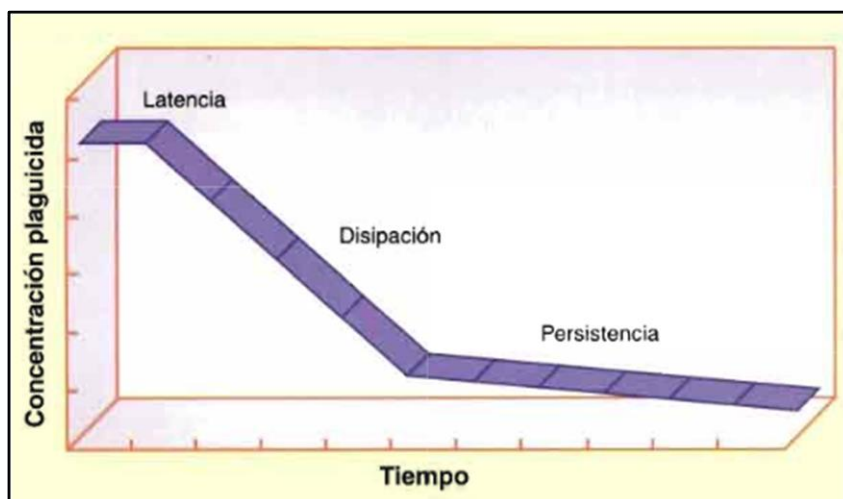


Figura 1. Cinética de la degradación de los plaguicidas en el suelo
(Fuente: MAPAMA, 1995).

La interacción plaguicida-suelo-planta es bastante compleja. Esta dinámica viene condicionada por multitud de procesos químicos, físicos y biológicos que habitualmente no se suelen dar de modo asilado, sino simultáneo. Dependen de variables, como humedad, temperatura, contenido y naturaleza de la materia orgánica, tipo de arcilla, pH, intercambio iónico del suelo, así como de las propiedades químicas del plaguicida aplicado (Morell y col, 1998).

Cuando los plaguicidas se incorporan al suelo, bien por aplicación directa, traspaso o accidente su comportamiento medio ambiental se ve influenciado por diversos procesos que se esquematizan en la Figura 2.

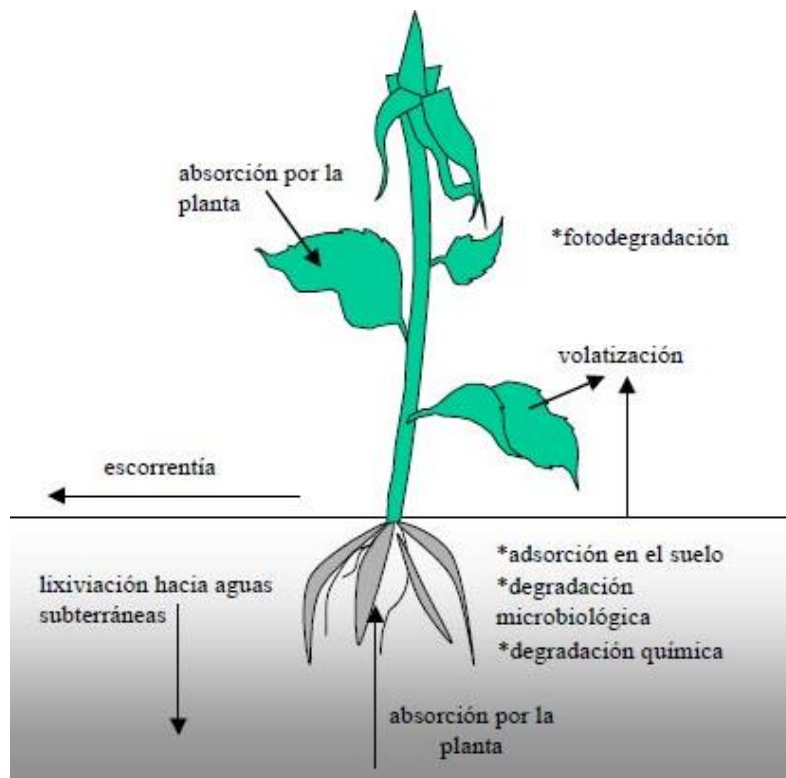


Figura 2. Procesos que afectan a los plaguicidas en el medio ambiente (Malato Rodríguez y col., 2004)

En general, los procesos medioambientales que gobiernan el comportamiento y destino de un plaguicida en el suelo se pueden clasificar en tres grupos:

1. **Adsorción:** es el proceso responsable de la acumulación de los plaguicidas en el suelo. Están causados por la atracción existente entre una superficie sólida y un líquido o un vapor y resulta de la interacción entre las superficies del adsorbente y las moléculas o iones del adsorbato. Este concepto es aplicable a los plaguicidas, los cuales pueden actuar como adsorbatos y quedar retenidos sobre el suelo que lo hace como adsorbente.

Este proceso tiene lugar en fase líquida, debido a que el plaguicida es transportado disuelto en agua hasta la superficie de las partículas del suelo, las cuales se encuentran a su vez recubiertas por una película de agua.

La adsorción de los plaguicidas por los coloides del suelo puede afectar a su actividad, persistencia y/o degradación. Las moléculas adsorbidas, al quedar retenidas por los coloides, incrementan su persistencia, con el consiguiente riesgo de contaminación del suelo. También se puede retrasar la degradación, ya que los plaguicidas, al encontrarse adsorbidos, no actúan o lo hacen lentamente.

Por otro lado, hay que dar especial importancia al contenido en materia orgánica del suelo ya que es un factor decisivo en la adsorción. Cuando el contenido en materia orgánica es elevado, el coeficiente de correlación adsorción-materia orgánica también es elevado.

Otros factores que influyen de forma importante en el proceso de adsorción son la composición coloidal del suelo, el pH, la temperatura, humedad del suelo y la naturaleza y estado de saturación coloidal del mismo y las características físicas y químicas del plaguicida.

2. **Lixiviación:** es el movimiento vertical de los plaguicidas a través de los horizontes del suelo originado por el agua de lluvia o del riego de los cultivos. Este proceso es el principal responsable de la contaminación de las aguas subterráneas por plaguicidas. No suponen ninguna transformación química del plaguicida.

Además de este proceso, se encuentran también fenómenos de **escorrentía y volatilización**.

2.1. El fenómeno de **escorrentía** se presenta cuando el suelo no puede absorber más agua, formando estas corrientes superficiales y que son un medio de transporte para las moléculas o partículas que haya en el suelo. Cuando esto ocurre los plaguicidas son transportados superficialmente, ya sea disueltos en el agua o ligados a partículas coloidales del suelo, desde las zonas agrícolas hasta las aguas superficiales que pueden llegar a ser contaminadas. La proporción de pérdida de plaguicidas mediante escorrentía superficial es directamente dependiente de la concentración del plaguicida en unos pocos centímetros de la superficie del suelo (Leonard, 1990). Por otro lado, los plaguicidas con una adsorción intermedia son más propensos a sufrir pérdidas por escorrentía superficial que los compuestos débilmente adsorbidos en el suelo, ya que éstos últimos se lixivian rápidamente a través del suelo desde la superficie, por infiltración, con el agua de lluvia.

2.2. La **volatilización** es la pérdida de plaguicidas desde las plantas, suelo o agua superficial, en forma de vapor. Éste proceso depende de factores climáticos, de las características del suelo y del modo de aplicación de los plaguicidas.

3. La **degradación** es el proceso responsable de la desaparición de los plaguicidas en el suelo. Son procesos fotoquímicos, químicos o biológicos que implican una transformación de estos compuestos dando lugar a otros con distinta función, toxicidad y comportamiento originales.

3.1. Degradación fotoquímica

Numerosos plaguicidas se descomponen por acción de la luz ultravioleta, aunque la máxima descomposición ocurre a longitudes de onda algo más cortas que las que llegan a la superficie.

3.2. Degradación microbiológica

Esta degradación es llevada a cabo por hongos, bacterias y otros microorganismos, presentes en el suelo y que obtienen alimento y energía para su crecimiento por descomposición de estos compuestos orgánicos, sobre todo cuando carecen de otras fuentes.

La degradación microbiológica puede dividirse en tres tipos en función a la velocidad del proceso: la degradación comienza inmediatamente y los compuestos son fácilmente utilizados como fuente de energía y crecimiento; la degradación comienza lentamente y requiere un proceso de aclimatación tras el cual se produce una rápida degradación y la degradación es lenta o ni tan siquiera ocurre permitiendo considerar al compuesto como persistente frente a la degradación microbiológica.

Por otro lado, en el proceso de degradación la materia orgánica juega un papel determinante ya que no sólo aumenta la adsorción de los plaguicidas en el suelo, sino que es una fuente de nutrientes para los microorganismos de éste. Debido a que el contenido en materia orgánica muestra un gradiente decreciente a medida que aumenta la profundidad del suelo, la velocidad de degradación una vez que el plaguicida ha atravesado la capa superficial del suelo disminuye de forma proporcional (Rodríguez-Cruz y col., 2009).

3.3. Degradación química

Las reacciones químicas de degradación de plaguicidas, salvo en algunos casos, tienen menos importancia ambiental que las biológicas, puesto que la tasa de reacción es más lenta debido a la competición de los oxidantes por la materia orgánica presente en el suelo. Entre otros procesos químicos implicados en este tipo de degradación se encuentran los procesos de oxidación, reducción, deshidrohalogenación y especialmente hidrólisis.

1.4. Legislación Técnico-Sanitaria

En 2001, la Comisión de la Comunidad Europea advirtió del peligro que la erosión y el declive de la fertilidad del suelo representan para el desarrollo sostenible. Debido a esto, numerosos países empezaron a considerar en sus políticas ambientales el recurso suelo, creando una normativa ambiental para la gestión, conservación y protección del mismo.

La concentración máxima permitida de plaguicidas en suelos y en todo tipo de aguas está regulada por una serie de Directivas que intentan evitar la contaminación de los ecosistemas acuáticos, y por tanto, el riesgo para la población.

La Unión Europea ha establecido diferentes directivas, como la Directiva Marco del Agua 2000/60/CE, cuyo objetivo principal es la protección de la calidad del agua (CE, 2000) y la Directiva 2008/60/CE que estableció una lista de 33 sustancias para ser controladas con carácter prioritario en el ámbito de política de aguas, ambas modificadas en la Directiva 2013/39/UE en la que se añaden a la lista de sustancias sometidas a control 8 contaminantes más y otras cuestiones.

Sobre la potabilidad del agua, se establecen la Directiva 80/778/EEC, la Directiva 98/83/EEC y la Directiva revisada 2006/118/CE relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro, las cuales indican que el nivel individual de un plaguicida en agua potable no puede exceder la concentración de $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ y la concentración total de plaguicidas en el agua no puede exceder de $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$, así como la concentración de nitratos que no puede exceder de 50 mg L^{-1} .

En cambio, en la práctica, se ha observado la presencia de residuos de plaguicidas en suelos y aguas en distintos países del mundo en concentraciones superiores a los límites máximos permitidos por la legislación.

Por otro lado, la Directiva sobre el registro de productos fitosanitarios (91/414/EEC) intenta evitar el impacto de estos compuestos en los organismos a los que no van destinados, tanto en ecosistemas acuáticos como terrestres. Los efectos de los plaguicidas en la calidad del agua están asociados a los siguientes componentes:

- Ingredientes activos en la formulación de los plaguicidas.
- Contaminantes que existen como impurezas junto con el ingrediente activo.
- Aditivos que se mezclan con el ingrediente activo.
- Productos de degradación o metabolitos que se forman durante la degradación química, microbiana o fotoquímica del ingrediente activo.

1.5. Antecedentes bibliográficos de la determinación de plaguicidas en aguas y suelos en España

La importancia de la agricultura en España y el destino medioambiental de los plaguicidas es en la actualidad una gran preocupación porque el uso de moléculas móviles y/o persistentes afecta a la calidad del suelo (Crecchio y col., 2001; Johnsen y col., 2001) y a la calidad de las aguas superficiales y subterráneas (Zhang y col., 2002; Gerecke y col., 2002; Cerejeira y col., 2003; Miglioranza y col., 2003; Palma y col., 2004). Sin embargo, no existe un seguimiento regular sistemático de los plaguicidas en las masas de agua, pero varios estudios demuestran su presencia, cada vez más abundante, en las aguas subterráneas como consecuencia de las actividades agrícolas (Hildebrant y col., 2008; Herrero-Hernández y col., 2013). El regadío ha provocado la contaminación de acuíferos, en algunos casos por encima de los niveles máximos permitidos en la legislación europea para el agua potable, como ocurre en España en las cuencas del Ebro y Júcar (Hildebrant y col., 2009; Navarro y col., 2010; Belenguer y col., 2014).

Los estudios de contaminación de aguas surgen con el fin de realizar informes medioambientales de las emisiones de sustancias potencialmente contaminantes o para comprobar el cumplimiento de la legislación. En los últimos años se han realizado diversos estudios en España que demuestran esta presencia de plaguicidas y otras sustancias contaminantes en ríos y aguas subterráneas, como Ccanccapa y col. (2016) que estudiaron los ríos Turia y Júcar (Comunidad Valenciana) obteniendo como resultado, altas concentraciones de plaguicidas como clorpirifos, imazalil, carbofurano, etc. Robles-Molina y col. (2014) monitorizaron las aguas superficiales de la provincia de Jaén y encontraron plaguicidas como terbutilazina, oxifluorfen, desetil, entre otros).

2. DENOMINACIÓN DE ORIGEN JUMILLA

2.1. Zona de Producción

La zona de producción de la Denominación de Origen (D.O) de los vinos de Jumilla está situada en el sureste de la península Ibérica. Forma parte de dos Comunidades Autónomas:

- en la Comunidad de Castilla La Mancha, la parte sureste de la provincia de Albacete, formando parte de ella los términos municipales de: Albatana, Fuente Álamo, Hellín, Montealegre del Castillo, Ontur y Tobarra;
- en la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia, la zona del norte, una parte de la comarca del Altiplano, el término municipal de Jumilla, cabecera de la Denominación de Origen y del cual toma su nombre (Pardo, 1996) (Figura 3).

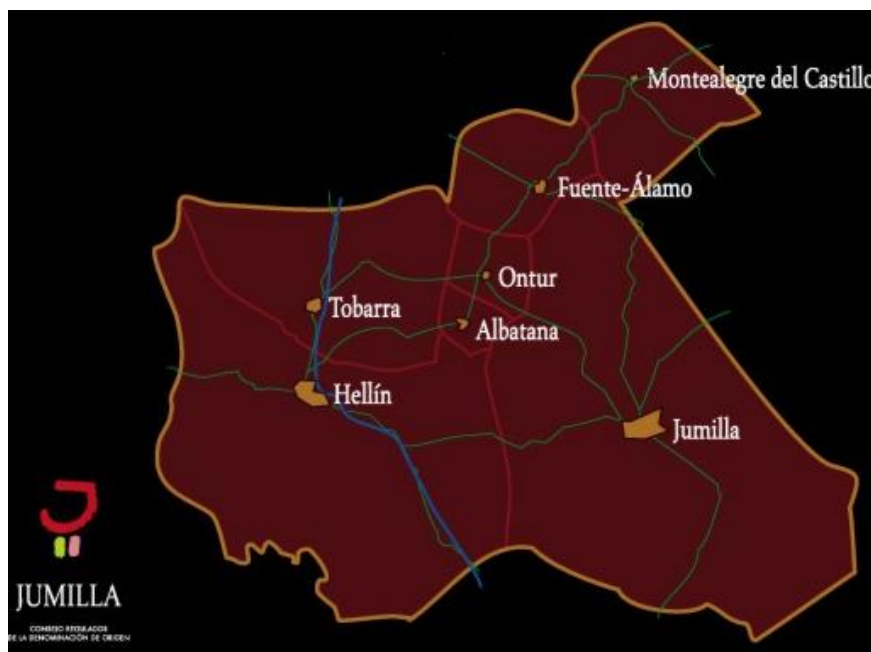


Figura 3. Mapa de la Denominación De Origen Jumilla (vinosdejumilla.org, 2017).

Actualmente la zona de producción de la D.O. Jumilla posee unas 25.000 ha de viñedo, de las cuales el 40% se encuentran situadas en el municipio de Jumilla y el resto en la provincia de Albacete, agrupando a casi 2000 viticultores.

La Tabla 2 que se muestra a continuación hace referencia a la distribución de las superficies de plantación de la D.O. Jumilla (vinosdejumilla.org, 2017).

Tabla 2. Distribución de la plantación total de la D.O. Jumilla

ZONA (PROVINCIA)	SUPERFICIE DE PLANTACIÓN (Ha)
Jumilla (Murcia)	9.986
Montealegre del Castillo (Albacete)	4.442
Fuente Álamo (Albacete)	3.586
Tobarra (Albacete)	2.937
Hellín (Albacete)	1.895
Ontur (Albacete)	1.544
Albatana (Albacete)	610

2.2. Características generales de la D.O. JUMILLA

2.2.1. Situación geográfica

El área geográfica se encuentra situada en el sureste de España, es una zona de transición entre el litoral murciano y la meseta manchega. Su orografía está constituida por una serie de alineaciones montañosas, separadas por valles corredores intermontañosos, barrancos, cañadas y zonas prácticamente llanas, situadas entre 400 (parte sur) y 800 metros (parte norte) de altitud, siendo estos lugares donde se sitúan los suelos de cultivo.

La zona de Jumilla se encuentra situada geológicamente en la zona Prebética, siendo los materiales dominantes de sus alineaciones montañosas calizas y dolomitas del Cretácico intercaladas con areniscas, arenas y margas arenosas. Los municipios de Albacete se encuentran situados geológicamente entre la cobertera Mesozoico-Terciario de la meseta y el Prebético, encontrándose materiales triásicos, formados por arcillas rojas con yesos rojos y transparentes, dolomías jurásicas, calizas y yesos, entre otros.

No podemos olvidar, la influencia del clima de la región en el modelado del relieve, destacando así los conos de deyección y glaciares y los cauces secos correspondientes a ramblas que únicamente llevarán agua en épocas de grandes lluvias (Atlas de los paisajes de la Región de Murcia, 2009).

2.2.2. Hidrografía

Los fenómenos geológicos que conforman la Región de Murcia condicionan las características hidrogeológicas, junto con las condiciones climáticas, de manera que las unidades geológicas de ésta también serán las unidades hidrogeológicas: Prebético, Subbético, Bético, Vegas del Segura-Guadalentín y Campo de Cartagena.

Como ya se ha citado en el apartado anterior, la zona de la D.O. Jumilla se encuentra en el área Prébetica, formada por la transición entre el litoral levantino mediterráneo y la meseta castellano-manchega.

Destacan los amplios valles, circundados por alineaciones montañosas, siendo el único cauce de agua permanente el del río Mundo, que discurre en el término de Hellín. En el resto de la D.O. no hay cursos permanentes, sólo ramblas por las que circula el agua de lluvia, cuando ésta ha sido de gran intensidad y en este caso fluyen durante unas horas.

También tiene una serie de cubetas endorreicas, favorecidas por el relieve, la litología y las condiciones de los suelos, donde acaban las ramblas que concentran la escorrentía superficial de este espacio. Sólo en casos de grandes avenidas, se sobrepasan los umbrales de algunas cuencas cerradas y se dirigen hacia el río Segura a través de las ramblas del Moro o del Judío.

Actualmente afloran pocas fuentes naturales pues los sondeos y las captaciones realizadas las han secado.

Dada la estructura predominante de grandes pliegues enraizados, en la D.O. Jumilla se encuentran numerosos acuíferos de relativa extensión, entre los que destacan: Cingla-Cuchillo, Jumilla-Villena, Ascoy-Sopalmo, El Molar, Sinclinal de Calasparra, Ontur, Pino, Boqueron, Conejeros-Albatana, Tobarra-Tedera-Pinilla, Sinclinal de Lahiguera y Sierra de la Oliva (Confederación Hidrográfica del Segura, 2017).

2.2.3. Suelos

En general existe un predominio de rocas madres calizas que han formado diversos tipos de suelos: pardo-calizos, litosuelos calcáreos, suelos de vega parda, suelos margoso-yesosos y tierra parda superficial (Atlas Global de la Región de Murcia, 2001).

Los suelos pardo-calizos forman complejos con costras calizas y litosuelos calcáreos. Desde el punto de vista edafológico, la vid encuentra en ellos suelos muy aptos para su cultivo, ya que tienen una aceptable capacidad hídrica, una permeabilidad mediana, un elevado porcentaje de carbonato cálcico y bajo contenido de materia orgánica. Le siguen en proporción los suelos de huerta y vega, formados a partir de los arrastres sedimentarios aportados por las aguas de avenida. Este tipo de suelo ocupa los valles más grandes y fértiles de la comarca (Cañada del Judío y Prado). Otro tipos de suelos que se documentan en la zona, pero menos extendidos, son los salinos, los pedregosos y los rocosos.

2.2.4. Características climáticas

El clima, a pesar de la relativa proximidad del Mediterráneo, presenta rasgos claramente continentales con marcado carácter semiárido.

a. Pluviometría

La pluviometría es uno de los principales problemas climáticos de la zona. El régimen de lluvias es muy irregular, presentando largos periodos de sequía, que influyen negativamente en la actividad y economía de la D.O.

Las precipitaciones se producen en su mayor parte en las estaciones de primavera, en los meses de abril y mayo, y en otoño, en octubre y noviembre, cuando las borrascas del frente polar cruzan la península desde el Atlántico al Mediterráneo. Las lluvias de estos meses representan el 50% de las de todo el año. La pluviometría media anual es de 300 mm/año.

Las lluvias se producen en muchas ocasiones de forma torrencial, por lo que el agua no puede ser absorbida por la tierra, perdiéndose por los torrentes y ramblas, produciendo daños en infraestructuras en, incluso, cultivos y cosechas, dependiendo de la época del año en que se produzcan (Morales, 1972).

b. Temperaturas

La temperatura media anual es relativamente alta, 16 °C, siendo la oscilación térmica elevada, en verano se pueden alcanzar los 40 °C y en invierno se pueden registrar mínimas negativas que se a veces se aproximan a -10 °C.

El periodo de heladas normalmente, tiene lugar entre los meses de noviembre a marzo, aunque puede darse alguna en octubre y abril.

Estas temperaturas extremas, junto con los largos periodos de sequía citados anteriormente, han provocado en numerosas ocasiones una disminución en la producción de uva y vino al no tener la planta capacidad para completar el ciclo de maduración de la uva, o como consecuencia de la muerte de numerosas cepas en producción.

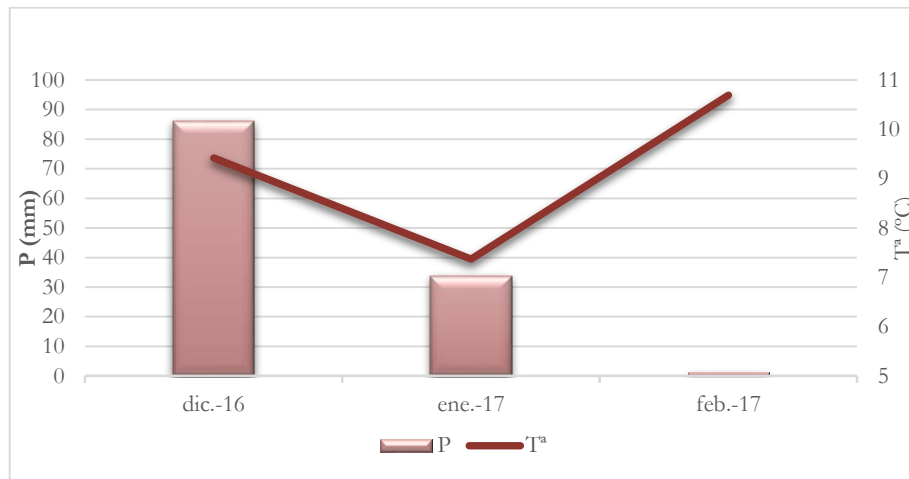


Figura 4. Diagrama ombrotérmico de los meses de muestreo

2.2.5. Cultivo de la vid

La viticultura es una de las actividades más importantes en esta zona de producción, la cual, tiene unas particularidades importantes que la diferencian de otras zonas y sirven de base para la calidad y diferenciación de los vinos que se elaboran.

Los principales condicionantes de la viticultura en esta zona son los siguientes (Pardo, 1996):

- Climatología adversa: escasa pluviometría y altas temperaturas

- Baja disponibilidad de agua para riego y casi siempre de origen subterránea
- Suelos con buenas aptitudes para el cultivo
- Del 40% al 50% de cepas con “pie franco”
- Cepas de pequeño desarrollo y tamaño reducido
- Rendimientos bajos
- Prácticamente monocultivo de la variedad Monastrell

El cultivo del viñedo amparado por la Denominación podrá llevarse a cabo en las siguientes condiciones:

- a) en un régimen de cultivo extensivo, con densidades de plantación comprendidas entre un máximo de 1600 cepas ha⁻¹ y un mínimo de 1100 cepas ha⁻¹, con rendimientos máximos de 5000 kg ha⁻¹ en las variedades tintas y de 5625 kg ha⁻¹ en las variedades blancas
- b) en un régimen de cultivo intensivo con densidades de plantación de 24000 cepas ha⁻¹ máximo y 1600 cepas ha⁻¹ mínimo, con rendimientos máximos de 8750 kg ha⁻¹ en todas las variedades. Estos rendimientos son modificados frecuentemente en función de las precipitaciones anuales.

2.2.6. Variedades de uva

La elaboración de los vinos protegidos se podrá realizar exclusivamente con uva de las variedades siguientes (vinosdejumilla.org, 2017):

Tintas: Monastrell, Garnacha Tintorera, Cencibel, Cabernet Sauvignon, Garnacha, Merlot, Syrah y Petit Verdot.

Blancas: Airén, Macabeo, Pedro Ximénez, Malvasía, Chardonnay, Sauvignon Blanc, Moscatel de grano menudo y Verdejo.

La más importante de todas estas variedades es Monastrell, que abarca el 80% del cultivo total de esta denominación. Este hecho viene impuesto, en parte, por las condiciones climáticas y orográficas y que hacen de esta zona un lugar idóneo para su desarrollo.

3. OBJETIVOS

Los objetivos de esta investigación fueron los siguientes:

1. Realizar un estudio de mercado de los plaguicidas más utilizados en viñedos de la D.O. Jumilla.
2. Seleccionar los plaguicidas (herbicidas, insecticidas y fungicidas) más utilizados en la zona en los últimos años de acuerdo con los datos proporcionados.
3. Diseñar una red de puntos de muestreo en aguas naturales en la D.O. Jumilla.
4. Llevar a cabo el muestreo de aguas diseñado.
5. Determinar y cuantificar los plaguicidas mediante un método multiresiduo basado en la extracción en fase sólida (SPE) y el análisis por cromatografía líquida y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (LC-MS, GC-MS).
6. Evaluar la posible contaminación de las aguas superficiales y subterráneas de la D.O. Jumilla dedicados al cultivo según la legislación comunitaria vigente.

4. MATERIAL Y MÉTODOS

4.1. Muestreo de aguas

Se recogieron un total de 21 muestras de agua entre los meses de diciembre de 2016 y enero de 2017 en las diferentes zonas que constituyen la D.O. Jumilla: Jumilla (10 puntos), Montealegre del Castillo (2 puntos), Fuente Álamo (2 puntos), Ontur (1 punto), Albatana (1 punto), Tobarra (2 puntos) y Hellín (3 puntos). La localización de las muestras tomadas se pueden observar en la Figura 5.

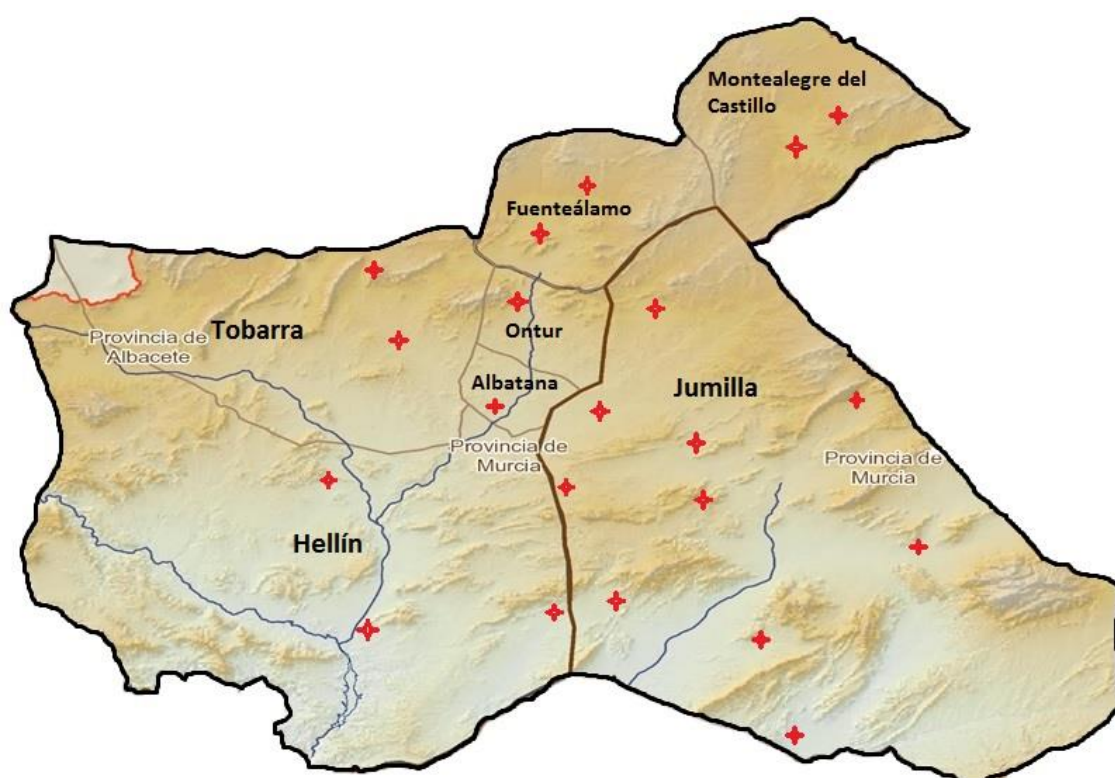


Figura 5. Mapa de la D.O. Jumilla indicando los puntos de muestreo.

Trece muestras corresponden a aguas subterráneas de pozos privados con diferentes profundidades (desde 80 a 490 m) y siete corresponden a fuentes públicas. Sólo una de ellas corresponde a aguas superficiales procedente de río Mundo a su paso por Agramón (Hellín). Los puntos de muestreos fueron seleccionados teniendo en cuenta que tanto los pozos excavados como las fuentes naturales se encontraran en zonas de viñedos. Los detalles de su situación y proximidad a cultivos se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Características de los puntos de muestreo monitorizados en la zona de estudio.

Punto de muestreo	Tipo de agua	Profundidad del agua (m)	Características del agua		
			Cultivos de la zona	Riego	
Jumilla					
J-1	Subterránea	120	Viñedo y cerezos	Si	
J-2	Subterránea	200	Viñedo, almendros y parras	Si	
J-3	Subterránea	180	Viñedo y frutales	Si	
J-4	Subterránea	230	Viñedo y almendros	Si	
J-5	Subterránea	330	Viñedo y almendros	Si	
F-1	Subterránea	2	Viñedo	No	
F-2	Subterránea	27	Viñedo	No	
F-3	Subterránea	4	Viñedo y almendros	No	
F-4	Subterránea	1.5	Viñedo y almendros	Si	
F-5	Subterránea	3	Viñedo y almendros	No	
Hellín					
HE-1	Subterránea	200	Viñedo y frutales	Si	
HE-2	Superficial (Río Mundo)	--	Viñedo y cereales	Si	
HE-3	Subterránea	150	Viñedo y almendros	Si	
Albatana					
ALB-1	Subterránea	490	Viñedo y olivos	Si	
Fuente Álamo					
FA-1	Subterránea	80	Viñedos	Si	
FA-2	Subterránea	100	Viñedo y almendros	Si	
Montealegre del Castillo					
MA-1	Subterránea	150	Viñedo	Si	
MA-2	Subterránea	180	Viñedo	Si	
Tobarra					
TOB-1	Subterránea	150	Viñedo y almendros	Si	
TOB-2	Subterránea	Fuente Natural	Viñedo y almendros	Si	
Ontur					
O-1	Subterránea	Fuente Natural	Viñedo	No	

Las muestras se recogieron manualmente, en el caso de las fuentes y río o mediante bombeo en el caso de los pozos (Figura 6). Se introdujeron por duplicado en botellas de vidrio de 2 L de color topacio, para evitar alteraciones con la luz y se transportaron al laboratorio en neveras refrigeradas. Los parámetros físico-químicos de las aguas (pH, conductividad eléctrica y oxígeno disuelto) se determinaron inmediatamente utilizando un dispositivo de medida portátil para cada uno de ellos (PH 25+, CM 35+ y OXI 45+) y se incluyen en la Tabla 4.

En un plazo de cuatro días, las muestras se filtraron a través de filtros de nitrocelulosa con membranas de tamaño de poro de 0.45 μm (Millipore) y se mantuvieron refrigeradas a 4 °C en oscuridad antes de realizar las extracciones. Los extractos se analizaron antes dos semanas desde la recogida de las muestras.



Figura 6. Ejemplos de puntos de muestreo de aguas.

Tabla 4. Parámetros físico-químicos de las muestras de agua recogidas

Muestra	pH	C.E ^a ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	O ₂ dis. (mg L^{-1})	O ₂ dis. (%)
Jumilla				
J-1	7.29	686	7.53	85.7
J-2	7.28	993	8.66	96.8
J-3	7.31	1340	8.43	94.4
J-4	7.45	710	8.45	94.4
J-5	7.4	2003	8.48	94.5
F-1	7.64	694	8.3	90.1
F-2	7.53	617	8.63	95.7
F-3	7.58	587	7.68	84.3
F-4	7.59	1973	8.05	88.7
F-5	7.8	922	8.36	91.2
Hellín				
HE-1	7.87	1085	8.88	99.2
HE-2	7.89	1200	9.05	100
HE-3	7.72	1799	7.53	84
Albatana				
ALB-1	7.28	2120	7.61	86.4
Fuente Álamo				
FA-1	7.49	1310	7.13	80
FA-2	7.72	194.3	6.46	71.9
Montealegre del Castillo				
MA-1	7.6	481	8.02	89.3
MA-2	7.48	475	8.07	90.2
Tobarra				
TOB-1	7.48	2140	8.43	91.3
TOB-2	7.68	588	8.23	90.8
Ontur				
O-1	7.91	1387	8.62	95.3

(a) Conductividad eléctrica.

4.2. Selección de plaguicidas

Para el presente estudio, se seleccionaron 69 plaguicidas (27 herbicidas, 17 insecticidas y 25 fungicidas) entre los más utilizados en la zona en los últimos años de acuerdo con los datos proporcionados por organismos públicos, distribuidores de productos fitosanitarios y agricultores de la zona. En las Tablas 5.a. a 5.c. se incluyen los plaguicidas seleccionados para el estudio (fungicidas, herbicidas e insecticidas de diferentes familias químicas) junto con los productos de degradación estudiados, incluyendo su uso y algunas de sus propiedades físico-químicas (Pesticide Properties DataBase, 2017).

Inicialmente se prepararon unas disoluciones madre en metanol de cada uno de los plaguicidas en concentraciones entre 500 y 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ dependiendo de las solubilidades de cada compuesto. Estas disoluciones se almacenaron a 4 °C en la oscuridad y se usaron para preparar soluciones de trabajo más diluidas.

Para la optimización del procedimiento de preconcentración en fase sólida de los analitos se han estudiado diferentes tipos de cartuchos de extracción con materiales poliméricos (Oasis HLB, LiChrolut EN), silicagel o carbón.

Y también se ha optimizado el disolvente de elución para lo cual se han estudiado diferentes disolvente orgánicos, acetonitrilo, metanol, acetona y acetato de etilo; los cuales fueron suministrados por Fischer Scientific (Loughborough, UK).

El agua de calidad ultra pura se obtuvo mediante un Sistema de purificación de agua Milli-Q (Millipore, Milford, MA, USA).

A continuación, en las Tablas 5.a. a 5.c. se incluyen los insecticidas, fungicidas y herbicidas, así como sus productos de degradación junto a características físico-químicas como son su solubilidad en agua, índice de GUS y DT50.

Tabla 5.a. Insecticidas y productos de degradación analizados en las aguas.
Analitos con letras entre paréntesis corresponden a compuestos de degradación de los productos con la misma letra.

ANALITO	Uso	Solubilidad (mg L ⁻¹)	K _{ow}	Índice GUS	DT50 (días)
Metamidofos	Insecticida	200000	-0.79	2.41	3.5
Acefato	Insecticida	790000	-0.85	1.76	3
Pirimidinol (d)	Prod. Degr.	-	0.7	6.81	-
Imidacloprid	Insecticida	610	0.57	3.76	191
Dimetoato	Insecticida	39800	0.704	1.05	2.6
Pirimicarb	Insecticida	3100	2.48	2.52	34.3
Diazoxon (j)	Prod. Degr.	-	3.09	3.25	142
Metidation	Insecticida	240	2.57	1.4	10
Metoxifenocide	Insecticida	3.3	3.72	3.02	146
Azinfos-metil	Insecticida	28	2.96	1.42	10
Clorpirifos-oxon (l)	Prod. Degr.	-	-	-	-
Diazinon ^{d,j}	Insecticida	60	3.69	1.14	9.1
Indoxacarb	Insecticida	200	4.6	0.13	5
Clorpirifos ^l	Insecticida	1.05	4.7	0.17	76
Hexitiazox	Acaricida	0.1	2.67	0.03	30
Cipermetrin	Insecticida	0.009	5.3	-1.66	60
Lambda-cihalotrin	Insecticida	0.005	7	-3.28	175

Solubilidad en agua a 20 °C, log K_{ow} coeficiente de partición octanol/agua a pH 7 y 20 °C, DT50 Vida media del compuesto en el suelo, Índice GUS indicador de contaminación potencial que permite clasificar los plaguicidas en lixiviables (GUS > 2.8), no lixiviables (GUS < 1.8) y de transición (1.8 < GUS < 2.8) (PPDB, Pesticide Properties DataBase, 2017).

Tabla 5.b. Fungicidas y productos de degradación analizados en las aguas.
Analitos con letras entre paréntesis corresponden a compuestos de degradación de los productos con la misma letra.

ANALITO	Uso	Solubilidad (mg L ⁻¹)	K _{ow}	Índice GUS	DT50 (días)
CGA-62826 (a)	Prod. Degr.	-	-	-	31.2
CGA 92370 (h)	Prod. Degr.	-	-	-	-
Carbendazim	Fungicida	8	1.48	2.64	40
Cimoxanil	Fungicida	780	0.67	-0.37	0.7
Flutriafol	Fungicida	95	2.3	5.29	1358
Metalaxil ^{a,h}	Fungicida	8400	2.5	3.02	45
Cyproconazole	Fungicida	93	3.18	3.52	150
Nuarimol	Fungicida	26	2.5	2.43	78
Azoxistrobin	Fungicida	6	3.95	3.84	131
Boscalida	Fungicida	4.6	2.96	2.66	200
Iprovalicarb	Fungicida	17.8	3.2	2.35	10.5
Miclobutanil	Fungicida	132	2.94	3.54	365
Triadimenol	Fungicida	72	3.18	3.75	250
Pyrimetanil	Fungicida	121	2.84	2.65	55
Dimetomorf	Fungicida	28.95	2.63	2.56	57
Penconazolo	Fungicida	73	3.7	1.51	117
Fluopiram	Fungicida	16	3.3	3.87	309
Fenbuconazol	Fungicida	2.47	3.79	0.77	60
Kresoxim-metil	Fungicida	2	3.4	1.82	16
Iprodiona	Fungicida	6.8	3.0	0.58	36.2
Benalaxil	Fungicida	28.6	3.54	0.51	33.2
Tebuconazolo	Fungicida	36	3.7	2	63
Ciprodinil	Fungicida	13	4	1.2	37
Bupirimato	Fungicida	13.06	3.68	1.47	79
Trifloxistrobin	Fungicida	0.61	4.5	0.53	0.34

Solubilidad en agua a 20 °C, log K_{ow} coeficiente de partición octanol/agua a pH 7 y 20 °C, DT50 Vida media del compuesto en el suelo, Índice GUS indicador de contaminación potencial que permite clasificar los plaguicidas en lixiviables (GUS > 2.8), no lixiviables (GUS < 1.8) y de transición (1.8 < GUS < 2.8) (PPDB, Pesticide Properties DataBase, 2017).

Tabla 5.c. Herbicidas y productos de degradación analizados en las aguas.
Analitos con letras entre paréntesis corresponden a compuestos de
degradación de los productos con la misma letra.

ANALITO	Uso	Solubilidad (mg L ⁻¹)	K _{ow}	Índice GUS	DT50 (días)
Flazasulfuron	Herbicida	2100	-0.06	2.34	41.2
DIHA (b)	Prod. Degr.	-	-	-	-
DEHA (c)	Prod. Degr.	-	-	-	-
DIA (e)	Prod. Degr.	670	-	-	-
Cloridazon	Herbicida	422	1.19	2.54	31
HA (f)	Prod. Degr.	-	-	-	-
Metamitron	Herbicida	1770	0.85	3.09	30
DEA (g)	Prod. Degr.	3200	-	3.54	-
Metribuzina	Herbicida	1165	1.65	2.57	11.5
Lenacilo	Herbicida	2.9	1.69	4.25	179
Atracina ^{b,c,e,f,g}	Herbicida	35	1.75	2.11	42
Clortoluron	Herbicida	74	2.28	4.19	63.6
Fluometuron	Herbicida	111	1.7	2.73	86
Metobromuron	Herbicida	330	-	-	-
Diuron	Herbicida	35.6	2.87	1.83	75.5
Terbutilacina ^{b,e,i,k}	Herbicida	6.6	3.4	3.07	75.1
Terbutrin	Herbicida	25	3.66	2.4	74
Etofumesato	Herbicida	50	2.7	3.38	21.6
Linuron	Herbicida	63.8	3.0	2.03	57.6
Metoalaclo	Herbicida	530	3.4	3.32	90
Flufenacet	Herbicida	56	3.2	2.23	40
Diflufenican	Herbicida	0.05	4.2	1.51	180
Diclofop-metil	Herbicida	0.39	4.8	0.0	1
Pendimetalina	Herbicida	0.33	5.4	-0.32	182.3
Oxifluorfen	Herbicida	0.116	4.5	0.26	138
HTbz (i)	Prod. Degr.	7.19	-	4.59	-
DETbz (k)	Prod. Degr.	327.1	-	3.54	-

Solubilidad en agua a 20 °C, log K_{ow} coeficiente de partición octanol/agua a pH 7 y 20 °C, DT50 Vida media del compuesto en el suelo, Índice GUS indicador de contaminación potencial que permite clasificar los plaguicidas en lixiviables (GUS > 2.8), no lixiviables (GUS < 1.8) y de transición (1.8 < GUS < 2.8) (PPDB, Pesticide Properties DataBase, 2017).

4.3. Metodología analítica

La determinación y cuantificación de los plaguicidas en este programa de monitorización se ha llevado a cabo a través de un método multiresiduo basado en la extracción en fase sólida (SPE) y el análisis por cromatografía líquida y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (LC-MS, GC-MS) de manera que se pudieran obtener resultados fiables.

El análisis mediante (GC/MS) se llevó a cabo con un cromatógrafo de gases Agilent 7890 acoplado a un detector de masas Agilent 5975MSD (Agilent Technologies, Wilmington, DE, USA). La separación cromatográfica se llevó a cabo en una columna capilar DB-17MS de 30 m × 0.25 mm I.D., 0.25 µm de espesor de película (J&W, Avondale, USA). Las condiciones cromatográficas óptimas fueron las siguientes: la ionización en el espectrómetro de masas se llevó a cabo mediante impacto electrónico (EI) con una energía de ionización de 70eV y un voltaje del multiplicador de electrones de 1700 V. Las temperaturas de la fuente y la línea de transferencia fueron fijadas en 230 y 280 °C, respectivamente. Como gas portador se empleó helio a un flujo de 1.2 mL min⁻¹. La inyección de 1 µL se llevó a cabo en modo splitless a 220 °C. El programa de temperaturas del horno fue el siguiente: la temperatura inicial de 100 °C fue incrementada hasta 180 °C a 10 °C min⁻¹ (manteniéndose a esa temperatura durante 3 min), a 219 °C a 3 °C min⁻¹ y a 319 °C a 20 °C min⁻¹ (1 min), resultando un tiempo total de análisis de 30 min. Para prevenir dañar el filamento de la fuente de iones se empleó un “solvent delay” de 3 min.

La adquisición se efectuó en el modo de selección de ion monitorizado (SIM) de acuerdo a los parámetros mostrados en las Tabla 6.a. a 6.c. De entre los iones más abundantes se seleccionaron tres, eligiendo el más abundante para la cuantificación y los otros dos para la confirmación.

Tabla 6.a. Condiciones para la determinación analítica de fungicidas. Los productos químicos con letras entre paréntesis corresponden a compuestos de degradación de los productos con la misma letra que los superíndices

ANALITO	HPLC-MS				Analizable por GC/MS
	m/z	V cono (V)	t _R (min)	SIM window	
CGA-62826 (a)	266.2	25	5.5	1	No
CGA 92370 (h)	194.2	25	11.2	2	Si
Carbendazim	192.2	35	12	2	No
Cimoxanil	199.2	35	12.9	2	No
Flutriafol	302.2	20	14.7	3	Si
Metalaxil ^{a,h}	280.2	25	16.3	3	Si
Cyproconazole	292.2	20	17.8	4	No
Nuarimol	315.1	30	18	4	No
Azoxistrobin	404.2	25	18.2	4	No
Boscalida	344	25	18.8	4	No
Iprovalicarb	321.3	20	19.1	4	No
Miclobutanil	289.1	25	19.2	4	Si
Triadimenol	296.2	15	19.8	5	Si
Pirimetanil	200.2	35	20	5	Si
Dimetomorf	388.2	25	21.1	5	No
Penconazol	284.2	20	22.4	6	Si
Fluopiram	397	30	22.7	6	No
Fenbuconazol	337	25	23.1	6	No
Kresoxim-metil	314.4	15	23.9	6	Si
Iprodiona	330	25	24.5	6	No
Benalaxil	326.2	25	24.7	6	Si
Tebuconazole	308	25	24.9	6	No
Ciprodinil	226.2	40	25.8	6	Si
Bupirimato	317	30	26.2	6	Si
Trifloxistrobin	409.1	20	28.8	7	No

m/z masa carga; V cono volumen del cono; t_R tiempo de retención; SIM window monitorización del ion.

Tabla 6.b. Condiciones para la determinación analítica de herbicidas. Los productos químicos con letras entre paréntesis corresponden a compuestos de degradación de los productos con la misma letra que los superíndices

ANALITO	HPLC-MS				Analizable por GC/MS
	m/z	V cono (V)	t _R (min)	SIM window	
Flazasulfuron	408.2	20	6.6	1	Si
DIHA (b)	156.1	25	6.9	1	No
DEHA (c)	170.1	25	7.4	1	No
DIA (e)	174.2	25	9.1	1	Si
Cloridazona	222.1	30	10	2	No
HA (f)	198.1	25	10.5	2	No
Metamitrona	203.2	25	10.5	2	No
DEA (g)	188.1	25	10.7	2	Si
Metribuzina	215.1	20	13.7	2	Si
HTbz (i)	212.2	25	12.8	2	No
DETbz (k)	202.2	20	13.5	2	Si
Lenacilo	235.2	15	15.3	3	No
Atrazine ^{b,c,e,f,g}	216.1	30	16	3	Si
Clortoluron	213	20	16.3	3	No
Fluometuron	233.2	20	16.7	3	Si
Metobromuron	259.1	20	17	3	No
Diuron	233.2	25	18.5	4	No
Terbutilazina ^{b,e,i,k}	230.2	25	18.7	4	Si
Terbutrina	241	25	19.2	4	Si
Etofumesato	287.2	20	19.2	4	Si
Linuron	250.1	20	21.5	5	No
Metoalacoloro	284.2	15	21.7	5	Si
Flufenacet	364		26	6	No
Diflufenican	395		29.7	7	No
Diclofop-metil	341.2	20	30.4	7	No
Pendimetalina	282	25	31.8	7	Si
Oxifluorfen	362	20	31.8	7	No

m/z masa carga; V cono volumen del cono; t_R tiempo de retención; SIM window monitorización del ion.

Tabla 6.c. Condiciones para la determinación analítica de insecticidas. Los productos químicos con letras entre paréntesis corresponden a compuestos de degradación de los productos con la misma letra que los superíndices

ANALITO	HPLC-MS				Analizable por GC/MS
	m/z	V cono (V)	t _R (min)	SIM window	
Metamidofos	142	20	6.9	1	No
Acefato	184.1	15	7.1	1	No
Pirimidinol (d)	153.2	25	8.6	1	No
Imidacloprid	256.2	15	9.3	1	No
Dimetoato	230.2	15	10.3	2	Si
Pirimicarb	239.2	20	16.9	3	Si
Diazoxon (j)	289	25	17.1	3	Si
Metidation	303	15	19.6	5	No
Metoxifenocida	369.3	20	19.7	5	No
Azinfos-metil	318	10	20.1	5	No
Clorpirifos-oxon (l)	334	20	22.4	6	No
Diazinon ^{d,j}	305.2	20	25.8	6	Si
Indoxacarb	528	20	29.9	7	No
Clorpirifos ^l	350.1	20	30	7	Si
Hexitiazox	353	20	30.5	7	No
Cipermetrin	416.2	20	32.3	7	No
Lambda-cihalotrin	450	20	32.4	7	No

m/z masa carga; V cono volumen del cono; t_R tiempo de retención; SIM window monitorización del ion.

El análisis mediante HPLC-MS se llevó a cabo en un sistema Waters e2695 (Milford, MA, USA) equipado con un dispositivo multidisolvente y un muestreador automático acoplado a un espectrómetro de masas Micromass-ZQ con una interfase ESI y el software Empower como sistema de adquisición y procesamiento de datos. Los parámetros del MS fueron los siguientes: voltaje del capilar, 3.1 kV; temperatura de la fuente, 120 °C; las temperaturas del cono y de desolvatación fueron 20 y 300 °C, respectivamente; el flujo del gas de desolvatación se fijó en 400 L h⁻¹ y el flujo del gas del cono en 60 L h⁻¹.

Los plaguicidas se separaron en una columna empaquetada Luna PFP2 (150 mm × 4.60 mm) con tamaño de partículas de 3.0 µm (Phenomenex, Torrance, CA, USA) empleando una pre-columna C-18 Waters Sentry (Waters, Milford, MA, USA). La fase móvil empleada fue metanol (disolvente A) – tampón formiato amónico 5 mM a pH = 5 (disolvente B). El gradiente de elución fue el siguiente: la fase móvil inicial con 65 % de metanol se incrementó linealmente hasta el 75 % en 5 min, se volvió a incrementar hasta el 100 % en 8 min., manteniéndose constante otros 6 min. El porcentaje de metanol se volvió a incrementar hasta el 100 % en 8 min y se mantuvo constante durante 3 min; volviendo a las condiciones iniciales en 1 min., con un tiempo de equilibración de 5 min. El flujo utilizado fueron 0.3 mL min⁻¹ y el volumen de inyección 20 µL.

Las condiciones de operación del espectrómetro de masas fueron optimizadas en el modo scan (*m/z* 50-500). El análisis cuantitativo se efectuó empleando el área de pico de cada compuesto obtenida del cromatograma total de iones (TIC) en modo SIM.

La preconcentración de los plaguicidas se llevó a cabo mediante extracción en fase sólida (SPE) en un colector de extracción Waters (Milford, MA, EE.UU.) pasando un volumen de 500 mL a través de los cartuchos Oasis HLB con una bomba peristáltica Gilson Minipuls 2 HP 8 a un caudal de 7 mL min⁻¹. Los cartuchos fueron previamente acondicionados con 5 mL de acetona, 5 mL de acetonitrilo y 5 mL de agua UHQ. Una vez preconcentradas las muestras de agua, los cartuchos se secaron en una corriente de aire bajo un vacío de -20 mm Hg durante 5 min. Los componentes retenidos se eluyeron con 4 mL de acetonitrilo y 4 mL de acetona. La fase orgánica obtenida se evaporó bajo una corriente de nitrógeno a 35 °C en un evaporador EVA-EC2-L (VLM GmbH, Bielefeld, Alemania) y los residuos secos obtenidos se re-disolvieron en 0.5 mL de metanol, se filtraron a través de filtros GHP Acrodisc de 0.45 µm (Waters Corporation) en viales LC y se analizaron mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) y cromatografía líquida de alta resolución-espectrometría de masas (LC-MS).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Optimización del procedimiento SPE

Con el fin de obtener un método más sensible para la cuantificación de los plaguicidas seleccionados, se realizó un estudio con SPE para el enriquecimiento de la muestra, que es un requisito previo para alcanzar límites de detección inferiores a la cifra legalmente establecida de $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$.

Para optimizar el pretratamiento de la muestra, se optimizaron los siguientes parámetros: tipo sorbente, disolvente de elución y volumen de la muestra. Para extraer los compuestos seleccionados, se compararon cinco sorbentes diferentes para extraer los compuestos seleccionados: cartuchos Oasis HLB, cartuchos LiChrolut EN y cartuchos Strata-X, cartuchos C18 y cartuchos de carbón grafitizados. Cada cartucho se acondicionó con 5 mL de metanol y 10 mL de agua UHQ. Se hizo pasar a través de los cartuchos una muestra de 50 mL de agua UHQ con todos los analitos a una concentración de 4 g L^{-1} .

La fase orgánica obtenida se evaporó bajo una corriente de nitrógeno a 45°C hasta que se secó completamente, y los residuos secos obtenidos de los ensayos de SPE se volvieron a disolver en 0.5 mL de metanol. Los extractos finales se filtraron a través de en viales de GC y se analizaron.

La Figura 7 muestra la distribución de las recuperaciones obtenidas con diferentes cartuchos SPE cuando se pasó a través de los cartuchos 100 mL de agua UHQ con todos los analitos a una concentración de $1 \mu\text{g L}^{-1}$. La mayor proporción de recuperaciones ($> 60\%$) se obtuvo con el sorbente polimérico Oasis HLB (59% de los compuestos estudiados). Por esta razón, el Oasis HLB fue seleccionado como el mejor sorbente para muestras de agua preconcentradoras.

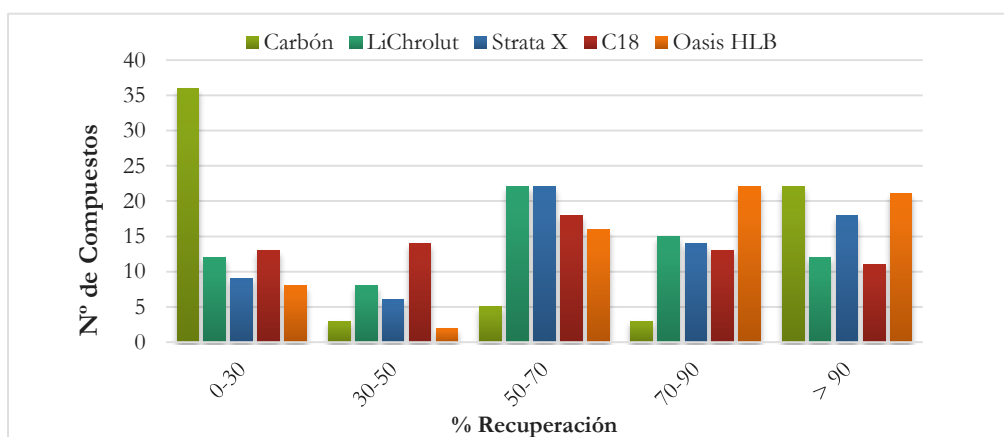


Figura 7. Recuperaciones obtenidas en la selección del cartucho.

La influencia del disolvente de elución se estudió después de seleccionar el sorbente SPE. Se pasaron cinco disolventes de elución diferentes a través de los cartuchos: metanol, acetonitrilo, acetona, acetato de etilo, acetona-metanol, acetona-acetonitrilo. Los extractos se obtuvieron de la misma manera que para el experimento anterior, aunque en este caso el cartucho se acondicionó con el correspondiente disolvente y agua UHQ. La mayor proporción de recuperaciones (> 65 %) se obtuvo con el disolvente acetona-metanol (49% de los compuestos estudiados), de modo que fue seleccionado este disolvente para el estudio. Para su representación se seleccionaron los siguientes compuestos (Figura 8) que cubren todo el rango de comportamientos observados.

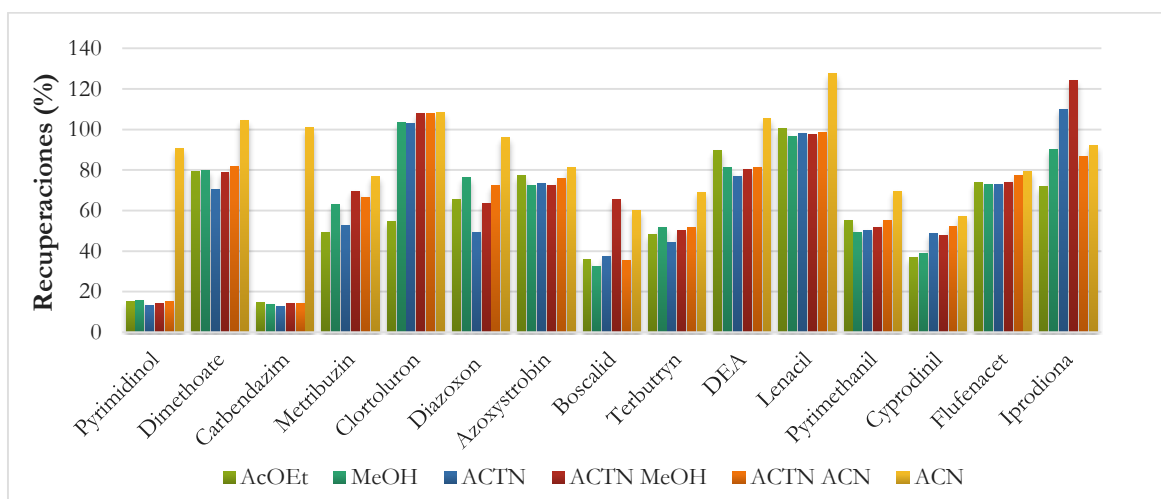


Figura 8. Recuperaciones obtenidas en la selección del disolvente.

El volumen de muestra se optimizó después de haber seleccionado el tipo de cartucho y los disolventes de elución. Diferentes volúmenes de agua UHQ (50, 100, 250, 500 y 1000 mL) se incrementaron con la misma cantidad de cada plaguicida ($0.2 \mu\text{g L}^{-1}$). Los extractos se prepararon de la misma manera que para el experimento anterior.

Finalmente, se seleccionó un volumen de 500 mL por la obtención de los valores de recuperación más satisfactorios y los límites de detección más bajos que era posible obtener (Figura 9).

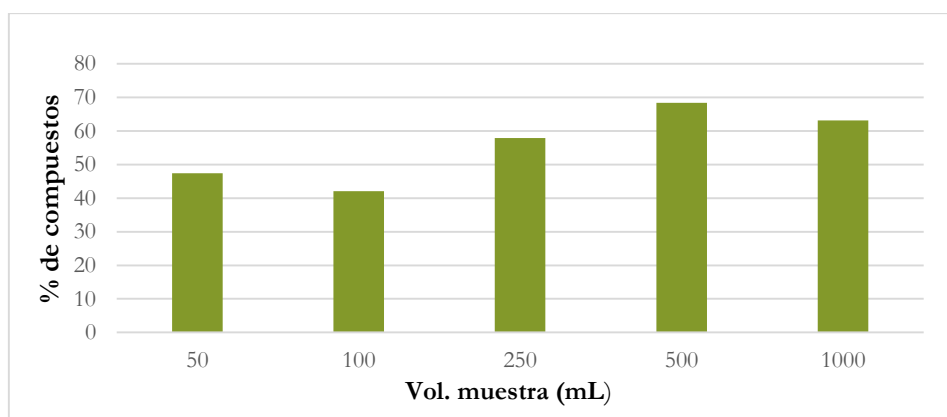


Figura 9. % compuestos con recuperaciones > 65%.

5.2. Rendimiento y validación del método

Para evaluar la influencia de la matriz en el análisis, 500 mL de UHQ y agua subterránea (previamente analizados para verificar la ausencia de cualquiera de los compuestos estudiados) se doparon con todos los compuestos a una concentración de $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$. Después de la extracción, las señales obtenidas se compararon con las obtenidas en agua UHQ.

Las rectas de calibrado se construyeron en un rango de concentración entre 0.1 y $1.5 \mu\text{g L}^{-1}$ utilizando ocho estándares de calibración preparados en aguas subterráneas no contaminadas (estándares de calibración con matrices). Los cálculos se realizaron utilizando áreas de pico. La exactitud (recuperación media) y la precisión (reproducibilidad y repetibilidad) del método se evaluaron utilizando agua subterránea libre de plaguicidas con todos los plaguicidas a dos concentraciones (0.1 y $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$). Las recuperaciones se determinaron para seis repeticiones. Los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) se estimaron como la concentración de analito con una relación señal-ruido de 3 y 10, respectivamente. Los resultados mostraron una buena relación lineal para todos los compuestos estudiados, con r^2 mayores de 0.99 excepto para metamidofos, dimetoato, cimoxanil, metamitrona, DEHA, pirimetanil, metoalacoloro, clorpirirfos, cipermetrin y lamba cihalotrin que presentaron r^2 menores de 0.90.

A continuación se muestran los parámetros de control de calidad aplicados en el método, para cada grupo de plaguicidas (Tablas 7.a. a Tabla 7.c.).

Tabla 7.a. Parámetros de control de calidad del método aplicado al análisis de plaguicidas en las aguas. Insecticidas

Compuesto	R %	RSD (%)	r ²	LOD	LOQ
Metamidofos	24.3	6	0.985	0.088	0.159
Acefato	18.1	12	0.997	0.058	0.121
Imidacloprid	79.4	4	0.990	0.024	0.059
Dimetoato	95.0	18	0.984	0.027	0.08
Pirimicarb	84.8	16	0.993	0.012	0.032
Pirimidinol	14.4	14	0.993	0.076	0.245
Diazoxon	91.2	6	0.998	0.011	0.036
Metidation	15.8	7	0.998	0.031	0.086
Metoxifenocida	80.7	10	0.994	0.023	0.062
Azinfos-metil	73.0	4	0.998	0.054	0.134
Clorpirifos-oxon	90.8	12	0.991	0.028	0.068
Diazinon	60.6	25	0.995	0.022	0.049
Indoxacarb	67.0	8	0.999	0.038	0.084
Clorpirifos	49.8	27	0.988	0.033	0.064
Hexitiazox	49.	18	0.993	0.025	0.067
Cipermetrin	19.6	18	0.983	0.083	0.185
Lambda-cihalotrin	25.3	28	0.984	0.065	0.156

R % recuperación media; RSD desviación estándar relativa; r² distancia de calibración lineal, cuanto más cerca de 1 mayor precisión; LOD límite de detección; y LOQ límite de cuantificación.

Tabla 7.b) Parámetros de control de calidad del método aplicado al análisis de plaguicidas en las aguas. Fungicidas

Compuesto	R %	RSD (%)	r ²	LOD	LOQ
CGA-62826	93.4	12.6	0.991	0.026	0.062
CGA 92370	88.0	14	0.996	0.021	0.064
Carbendazim	15.4	10	0.999	0.016	0.046
Cimoxanil	35.1	22	0.989	0.024	0.071
Flutriafol	96.7	16	0.997	0.022	0.062
Metalaxil	102.7	5	0.993	0.011	0.037
Ciproconazol	70.9	19	0.998	0.027	0.071
Nuarimol	87.8	12	0.998	0.019	0.044
Azoxistrobin	68.4	13	0.993	0.013	0.035
Boscalida	85.8	2	0.994	0.026	0.071
Iprovalicarb	92.7	23	0.999	0.018	0.045
Miclobutanil	80.1	6	0.990	0.012	0.037
Triadimenol	77.6	11	0.990	0.019	0.038
Pirimetanil	81.6	15	0.989	0.011	0.037
Dimetomorf	73.9	15	0.995	0.017	0.063
Penconazol	82.6	4	0.996	0.017	0.062
Fluopiram	93.1	13	0.996	0.014	0.037
Fenbuconazol	91.3	16	0.995	0.021	0.062
Kresoxim-metil	74.4	7	0.996	0.026	0.056
Iprodiona	15.8	19	0.976	0.041	0.112
Benalaxil	84.0	3	0.996	0.012	0.036
Tebuconazol	92.1	14	0.998	0.015	0.05
Ciprodinil	64.1	13	0.994	0.028	0.082
Bupirinato	76.2	25	0.996	0.029	0.076
Trifloxistrobin	74.9	6	0.995	0.018	0.041

R % recuperación media; RSD desviación estándar relativa; r² distancia de calibración lineal, cuanto más cerca de 1 mayor precisión; LOD límite de detección; y LOQ límite de cuantificación.

Tabla 7.c. Parámetros de control de calidad del método aplicado al análisis de plaguicidas en las aguas. Herbicidas

Compuesto	R %	RSD (%)	r ²	LOD	LOQ
Flazasulfuron	50.6	17	0.991	0.038	0.094
DIHA	18.2	18	0.990	0.041	0.106
DEHA	25.9	19	0.989	0.038	0.097
DIA	63.7	9	0.996	0.021	0.064
Cloridazona	84.9	14	0.999	0.026	0.071
HA	66.8	17	0.992	0.042	0.109
Metamitrona	27.0	8	0.986	0.015	0.04
DEA	87.8	8	0.992	0.013	0.034
HTbz	82.6	6	0.997	0.031	0.079
DETbz	82.7	7	0.996	0.011	0.038
Lenacilo	100.4	9	0.998	0.024	0.058
Atracina	90.9	9	0.996	0.015	0.038
Clortoluron	60.1	11	0.990	0.021	0.057
Fluometuron	72.2	7	0.995	0.026	0.066
Metobromuron	97.1	12	0.999	0.028	0.073
Diuron	67.9	12	0.997	0.019	0.037
Terbuthilazina	90.7	20	0.995	0.016	0.043
Terbutrina	73.0	10	0.993	0.023	0.055
Etofumesato	78.5	13	0.995	0.018	0.042
Linuron	88.7	19	0.998	0.024	0.063
Metoalacoloro	87.9	13	0.983	0.021	0.037
Flufenacet	92.4	9	0.999	0.017	0.052
Diflufenican	50.6	24	0.994	0.02	0.054
Diclofop-metil	59.1	21	0.994	0.087	0.204
Pendimetalina	59.2	21	0.991	0.019	0.032
Oxifluorfen	21.0	14	0.993	0.026	0.068
Metribuzina	94.5	10	0.996	0.013	0.048

R % recuperación media; RSD desviación estándar relativa; r² distancia de calibración lineal, cuanto más cerca de 1 mayor precisión; LOD límite de detección; y LOQ límite de cuantificación.

5.3. Monitorización de los plaguicidas en el área estudiada

La contaminación por plaguicidas de las aguas naturales en la zona vitivinícola de la D.O. Jumilla se evaluó aplicando el método desarrollado y optimizado, determinando las concentraciones residuales de los compuestos progenitores y algunos de sus productos de degradación. Se observó que de los 69 compuestos estudiados, 15 herbicidas, 7 insecticidas y 19 fungicidas no fueron detectados en ninguna de las muestras analizadas. Mientras que se detectaron 28 compuestos (9 herbicidas, 11 insecticidas y 5 fungicidas) en una o más de las muestras, 15 se detectaron en concentraciones superiores a $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ y 20 fueron detectados pero no pudieron ser cuantificados al no entrar dentro de los límites de cuantificación establecidos.

De los herbicidas analizados, pendimetalina y diflufenican fueron detectados en el 58% de las muestras analizadas, con concentraciones superiores al límite establecido por la legislación Europea ($0.1 \mu\text{g L}^{-1}$), especialmente para el caso de pendimetalina, que supera este límite en todas las muestras detectadas llegando incluso a ser hasta 200 veces superior. Esto puede deberse a su uso frecuente en las zonas de viñedos donde se encuentran los puntos de muestreos. En cambio, otros compuestos como terbutilazina, clorturon, linuron, lenacilo, flufenacet, metoalaclo y oxifluorfen sólo se detectaron en menos del 30% de las muestras. De todos ellos, no superaron el límite legal lenacilo y metoalaclo. El resto, como DEA, diuron, atracina, etc. no fueron detectadas en ningún caso. (Figura 10).

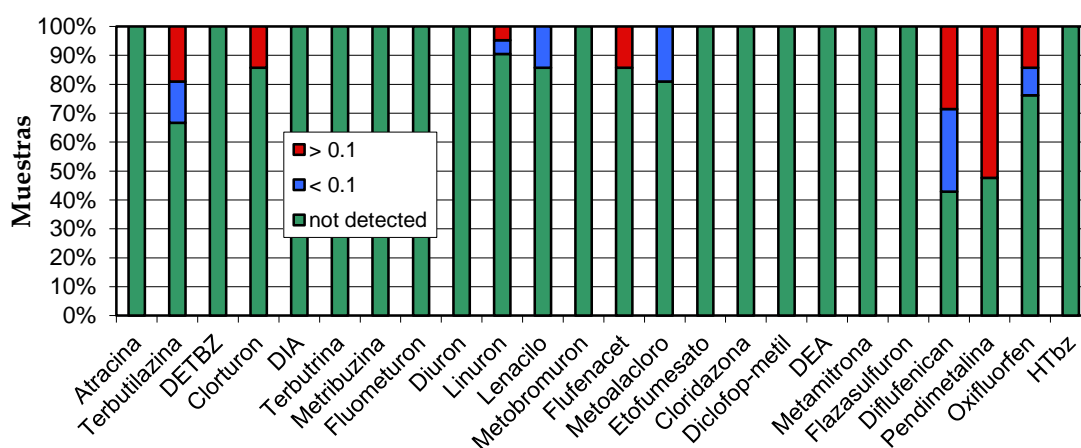


Figura 10. Herbicidas detectados

En el caso de los insecticidas, sólo 11 de los analizados fueron detectados en las aguas (Figura 11). De todos ellos, indoxacarb se encontró en el 80% de las muestras, debido a su uso habitual en esta zona, siendo en algunos casos su concentración superior a $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$. Otros compuestos como pirimicarb, acefato y metoxifenocida fueron encontrados en menos del 50% de las muestras pero en ningún caso se superó el límite legal ($0.1 \mu\text{g L}^{-1}$).

Por otro lado, cipermetrina, lambda cihalotrin y hexitiazox se encontró en concentraciones de entre 2 y 8 veces superior a $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ para los dos primeros y para el caso de hexitiazox esos valores fueron más bajos. Estos resultados corresponden con el alto uso de lambda cihalotrin, específicamente, ya que las concentraciones encontradas de este en las muestras son las más altas. El diazinon fue encontrado en el 20% de las muestras con concentraciones $> 0.1 \mu\text{g L}^{-1}$, así como su metabolito diazoxon que supera el límite en el 28% de las muestras. Este insecticida es considerado como no lixiviable, pero se encuentra con frecuencia en las aguas subterráneas. Lo mismo ocurre con clorpirifos y su metabolito clorpirifos-oxon, detectados en el 30% de las muestras, siendo su concentración superior a $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ en todas ellas, en el caso de clorpirifos. El resto de compuestos no fueron detectados, como dimetoato, imidacloprid, metamidofos, etc.

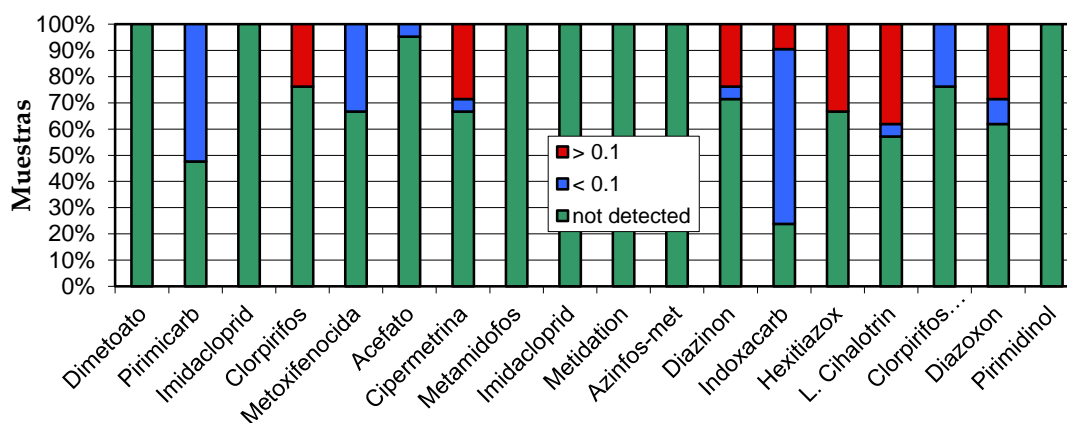


Figura 11. Insecticidas detectados

Los fungicidas incluidos en el estudio se encontraron en un número mucho menor de muestras (Figura 12). Fenbuconazol y kresom-metil fueron encontrados en el 40% de las muestras, en concentraciones inferiores a $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$, al igual que ocurre con metalaxil y boscalida, detectados en menos del 20% de las muestras.

En cambio, bupirimirato fue el único que se encontró en concentraciones superiores a $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ en la mitad de las muestras detectadas (30%). Esto puede deberse a su uso común en la zona contra el oídio. El resto de compuestos no fue detectado en ninguna de las muestras.

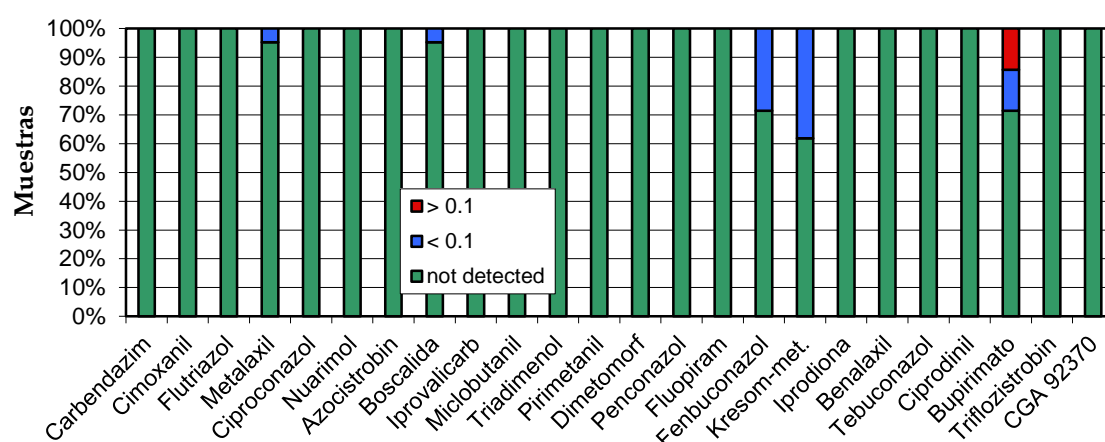


Figura 12. Fungicidas detectados

6. CONCLUSIONES

El método analítico propuesto, basado en SPE-LC-MS, fue optimizado para la determinación simultánea de 69 plaguicidas, incluyendo algunos de sus productos de degradación. Las recuperaciones más altas para la mayoría de los plaguicidas en el procedimiento SPE se consiguieron utilizando cartuchos Oasis HLB y acetonitrilo-acetona como disolventes de elución. La aplicación de este método al análisis de 21 aguas superficiales y subterráneas en la región vitivinícola de Jumilla mostró que se detectaron 9 compuestos en al menos tres de las muestras analizadas. Diflufenican, pendimetalina, pirimicarb, indoxacarb, lambda cihalotrin y kresom-metil fueron los compuestos más frecuentemente detectados, apareciendo en más del 50% de las muestras analizadas.

En todos los puntos de muestreo se detectó alguno de los compuestos estudiados, a pesar de la alta profundidad de alguno de los pozos, llegando hasta los 400 m.

Todas las muestras registraron un contenido total de plaguicidas superior a $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ (estándar de calidad para la presencia total de plaguicidas establecida por la legislación de la UE). Sólo 5 de las 21 muestras tuvieron valores cercanos a este límite, el resto presentan valores de hasta 4 y 6 veces superior. Tres de estas muestras corresponden a fuentes naturales y las otras dos son aguas subterráneas encontradas a gran profundidad. Los resultados obtenidos revelan la presencia generalizada de plaguicidas en el estudio.

Los fungicidas son los plaguicidas menos encontrados en las muestras de agua y esto es debido a su uso poco común en esta zona, la cual tiene unas características climáticas que no favorecen la aparición de enfermedades fúngicas. Los compuestos encontrados corresponden al estudio de mercado de plaguicidas realizado en la zona, como boscalida para Botrytis y kresoxim-metil y fenbuconazol para el oídio, que son las enfermedades más comunes de la D.O.

En el caso de insecticidas y herbicidas, el número de casos es mayor. La detección de herbicidas puede deberse a la gran cantidad de frutales y otros cultivos que hay cercanos a los viñedos. Los plaguicidas encontrados, y que en algunos casos superan el límite legal, son los más utilizados en la zona como clorpirifos, indoxacarb, hexitiazox, pendimetalina, terbutilacina, etc.

7. BIBLIOGRAFÍA

- **ÁLVAREZ-MARTÍN, A.** 2016. Evaluación de la Contaminación de Suelos y Aguas por Pesticidas en Zonas de Viñedo: Diagnóstico y Desarrollo de Estrategias Físicoquímicas de Prevención y/o Control. Tesis Doctoral.
- **BELENGUER, V., MARTINEZ-CAPEL, F., MASIÁ, A., PICÓ, Y.** 2014. Patrones de presencia y concentración de plaguicidas en los peces y aguas del río Júcar.
- **CCANCCAPA, A., MASIÁ, A., ANDREU, V., PICÓ, Y.** 2016. Patrones espacio-temporales de residuos de plaguicidas en los ríos Turia y Júcar.
- **CEREJEIRA, M.J., VIANA, P., BATISTA, S., PEREIRA, T., SILVA, E., FERREIRA, M., SILVA-FERNANDES, A.M.** 2003. Pesticides in Portuguese surface and ground waters.
- **CRECCHIO, C., CURCI, M., PIZZIGALLO, M., RICCIUTI, P., RUGGIERO, P.** 2001. Molecular approaches to investigate herbicide-induced bacterial community changes in soil microcosms.
- **E. HERRERO-HERNÁNDEZ, M.S. ANDRADES, E. POSE-JUAN, M.S. RODRÍGUEZ-CRUZ, M.J. SÁNCHEZ-MARTÍN.** 2016. Presencia de plaguicidas y sus productos de degradación en aguas naturales en la D.O. Ca Rioja.
- **E. HERRERO-HERNÁNDEZ, M.S. ANDRADES, E. POSE-JUAN, M.S. RODRÍGUEZ-CRUZ, M.J. SÁNCHEZ-MARTÍN.** 2013. Presencia de plaguicidas y algunos de sus productos de degradación en aguas de una región vitícola Española.
- **GERECKE, A.C., SCHÄRER, M., SINGER, H.P., MÜLLER, S.R., SCHWARZENBACH, R.P., SÄGESSER, M., OCHSENBEIN, U., POPOW, G.** 2002. Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: pesticide load through waste treatment plants – current situation and reduction potential.
- **HILDEBRANDT, A., GUILLAMÓN, M., LACORTE, S., TAULLER, R., BARCELÓ, D.** 2008. Impacto de los plaguicidas utilizados en la agricultura y los viñedos en la calidad de las aguas superficiales y subterráneas (Norte de España).
- **HILDEBRANDT, A., LACORTE, S., BARCELÓ, D.** 2009. Presencia y destino de los plaguicidas organoclorados y PAH en suelos agrícolas de la cuenca del Ebro.
- **JOHNSEN, H., JACOBSEN, C., TORSVIK, S., SORENSEN, J.** 2001. Review. Pesticide effects on bacterial diversity in agricultural soils.
- **LEONARD, R.A.** 1990. Movement of pesticides into surface waters. H.H. Cheng (Ed.), En: Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modelling.
- **MALATO-RODRÍGUEZ, col.** 2004. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. Editorial CIEMAT. 331-339.

- **MARÍN-BENITO, J., RODRÍGUEZ-CRUZ, M.S., ANDRADES, M.S, SANCHEZ-MARTÍN, M.J.** 2009. Effect of spent mushroom substrate amendment of vineyard soil on the behaviour of fungicides: 2. Mobility of penconazole and metalaxyl in undisturbed soil cores. *J. Agric. Food Chem.* 57, 9643-9650.
- **MARÍN-BENITO, J.** 2011. Dinámica de fungicidas en suelos de viñedo enmendados con sustratos postcultivo de hongos. Tesis Doctoral.
- **MIGLIORANZA, K., AIZPÚN DE MORENO, J., MORENO, V.** 2003. Dynamics of organochlorine in soils from a southeastern región of Argentina, *Environ.*
- **MORALES, A.** 1972. El Altiplano de Jumilla-Yecla. Tesis Doctoral.
- **MORALES, A.** 1976. La Vid y el Vino en la zona de Jumilla. Ediciones Nogué. Murcia.
- **MORELL, I., CANDELA, L.** 1998. Plaguicidas: Aspectos ambientales, analíticos y toxicológicos. Colecció Summa. Ciénces experimentals. Universitat Jaume I.
- **MUÑOZ-LEOZ, B.** 2012. Impacto de fertilizantes y pesticidas en la calidad del suelo y el agua. Tesis doctoral. Departamento de Ingeniería Química de la Universidad del País Vasco. Bilbao.
- **NAVARRO, A., TAULER, R., LACORTE, S., BARCELÓ, D.** 2010. Presencia y transporte de plaguicidas y alquilfenoles en muestras acuáticas a lo largo de la cuenca del río Ebro.
- **NAVARRO, S. y BARBA, A.** 1996. Comportamiento de los plaguicidas en el medio ambiente. Hoja divulgadora nº 9/95 HD.
- **OLIVA, J.** 1998. Control integrado de plagas en vitivinicultura: influencia de los residuos de plaguicidas en la calidad de vinos tintos obtenidos en la D.O. Jumilla.
- **PALMA, G., SÁNCHEZ, A., OLAVE, Y., ENCINA, F., PALMA, R., BARRA, R.** 2004. Pesticides levels in surfaces waters in an agricultural-forestry basin in Southern Chile.
- **PARDO, F.** 1995. Contribución a la mejora de la vinificación y la Calidad de Vinos Tintos de Monastrell en la D.O. Jumilla. Tesis Doctoral. Universidad de Murcia.
- **PARDO, F.** 1996. Jumilla. Viñas, bodegas y vinos. Ed. Consejería de Medio Ambiente, Agricultura y Agua. Com. Aut. Murcia.
- **ROBLES-MOLINA, J., GILBERT-LÓPEZ, B., GARCÍA-REYES, J.F., MOLINA-DÍAZ, A.** 2014. Seguimiento de determinados contaminantes prioritarios y emergentes del río Guadalquivir y otras aguas superficiales relacionadas en la provincia de Jaén.
- **SÁNCHEZ-CAMAZANO, M., GONZÁLEZ-POZUELO, J.M., SÁNCHEZ-MARTÍN, M.J., CRISANTO, T.** 1994. Adsorción y movilidad del acefato en suelos.
- **ZHANG, Z.L., HONG, H.S., ZHOU, J.L., YU, G.** 2002. Occurrence and behaviour of organophosphorus insecticides in the River Wuchuan, southeast China.

- Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.
- Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifican y derogan las Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE del Consejo y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE.

Páginas web consultadas:

- <http://www.atlasdemurcia.com> Atlas Global de la Región de Murcia. La verdad. La organización del territorio: las comarcas. Fecha de consulta: marzo 2017.
- <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/search.htm>. Base de datos de las propiedades de los plaguicidas. Universidad de Hertfordshire. Fecha de consulta: marzo 2017.
- <http://vinosdejumilla.org/>. Consejo Regulador D.O. Jumilla. Fecha de consulta: marzo 2017.
- <http://www.mapama.gob.es/> Estadística anual de consumo de productos fitosanitarios en la Agricultura. 2015. Fecha de consulta: marzo 2017.